

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209583

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 13/24				
D 0 1 D 5/36				
D 0 1 F 8/14	B			
			D 2 1 H 5/ 20	D
			D 0 6 M 5/ 02	F

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-162884

(22) 出願日 平成7年(1995)6月5日

(31) 優先権主張番号 特願平6-125327

(32) 優先日 平6(1994)6月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-294204

(32) 優先日 平6(1994)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 片山 隆

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 中川 潤洋

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 浅野 正司

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

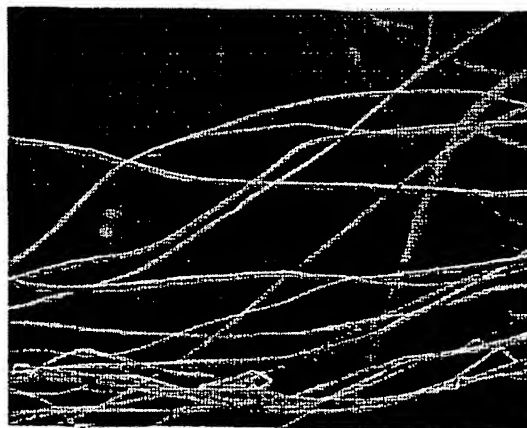
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリエステルからなる紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 芳香族ポリエステルからなる紙力、地合、電気絶縁性等に優れた紙及びその効率的な製造方法を提供する。

【構成】 溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分、それ以外のポリマーを海成分とする海島繊維を、長さ5mm以下にカットする前又はカットした後に、海成分を溶解及び／又は分解除去して得られる直径0.1 μ m以上5 μ m未満のパルプ状物5～100重量%を含む紙料を湿式抄紙して紙を得る。

図面代用写真



best Available Copy

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直径 0.1 μm 以上 5 μm 未満であり、かつ実質的に枝分かれを有しない溶融液晶性芳香族ポリエステルパルプ状物を 5～100 重量%含む紙。

【請求項 2】 直径 5 μm 以上 25 μm 未満の溶融液晶性芳香族ポリエステルからなる短繊維を 1～95 重量%含む請求項 1 に記載の紙。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の紙からなる絶縁紙。

【請求項 4】 溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分、それ以外のポリマーを海成分とする海島繊維を、長さ 5mm 以下にカットする前又はカットした後に、海成分を溶解及び／又は分解除去して得られる直径 0.1 μm 以上 5 μm 未満のパルプ状物 5～100 重量%を含む紙料を湿式抄紙する紙の製造方法。

【請求項 5】 紙料に溶融液晶性芳香族ポリエステルからなる直径 5 μm 以上 25 μm 未満の短繊維を 1～95 重量%含む請求項 4 に記載の紙の製造方法。

【請求項 6】 海成分を構成するポリマーが易アルカリ減量性ポリエステルである請求項 4 に記載の紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶融液晶性芳香族ポリエステルからなる紙およびその製造方法に関する。詳しくは、抄紙性及び紙力・地合に優れると同時に、緻密で電気絶縁性に優れた紙及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリエステル紙を構成するパルプとしては、溶融成形した後に剪断力を加えてフィブリル化させたもの（特開昭 60-239600 号）や、芳香族ポリエステルと易アルカリ溶解性有機化合物の混合物にアルカリ処理を施して該有機化合物を除去し、得られた中空繊維状物を叩解したもの（特開昭 56-315 号）が知られていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 溶融液晶性ポリエステル繊維は高度に分子配向しているため、剪断力を加えると比較的容易にフィブリル状になるものの、それに伴って膠着・融着等の問題が生じるのみでなく、該繊維の強度が高いために叩解に多大な時間と労力を要していた。また、製造されたパルプは、塊状物を含むため抄造性が低く、高強度を有する紙も殆ど得られなかった。また、地合が悪く緻密な紙が得られないため、絶縁性も十分な

2

ものが得られなかった。抄造可能なパルプを得るためには叩解を繰り返す必要があるが、叩解を繰り返すことにより粉末状物が生じることとなる。従って、抄紙時に配管が詰まり工程性に支障を来し、かつ長いフィブリルがほとんど得られないためにパルプの絡み合いが少なく強度の低い紙しか得られなかった。また、叩解を繰り返しても繊維径の大きい塊状のパルプ状物を完全に取り除くことは不可能であるため、高紙力及び地合の良好な紙を得ることは困難であり、さらに薄い紙を抄紙することは困難であった。

【0004】 本発明の目的は、上記のような問題を解決し、抄紙性及び紙力・地合に優れた溶融液晶性芳香族ポリエステル紙およびその製造方法を提供せんとするものである。本発明の別の目的は、絶縁性、耐薬品性、低吸水性に優れた冷媒圧縮機用及びプリント配線基板用等として好適な絶縁紙を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、直径 0.1 μm 以上 5 μm 未満であり、かつ実質的に枝分かれを有しない溶融液晶性芳香族ポリエステルパルプ状物を 5～100 重量%含んだ紙料を湿式抄紙することにより紙力及び地合の優れた紙が得られること、及び該パルプ状物の製造方法として、溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分、他のポリマーを海成分とする海島繊維を長さ 5mm 以下にカットする前又はカットした後に、海成分を溶解及び／又は分解除去する方法を見出したものである。

【0006】 かかる方法によれば、溶融成形体に剪断力を加えることなく、直径のばらつきが少なくかつほぼ均一なパルプ長を有するパルプ状物を製造することができる。該パルプ状物の形状は実質的に枝分かれを有しないものであり（図 1 参照）、従来のように成形物を叩解して得られるパルプ状物（図 2 参照）とは明らかに異なったものである。本発明のパルプ状物は実質的に枝分かれを有しないため、抄紙時の分散性に優れ、地合の良好な紙を得ることができる。また、緻密で気密度の高い紙が得られるため、優れた絶縁性を示すことができる。

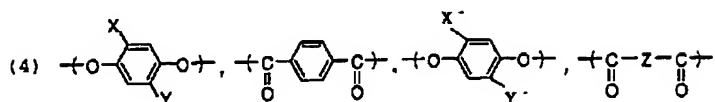
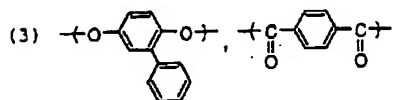
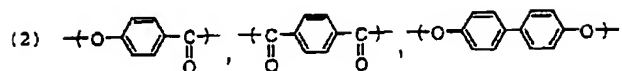
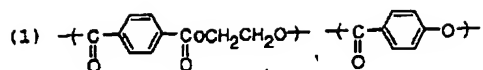
【0007】 本発明に用いられる溶融液晶性芳香族ポリエステルは、例えば芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等より得られるポリマーであり、好適には化 1～化 3 に示される反復構成単位の組み合わせからなるポリマーが挙げられる。

【0008】

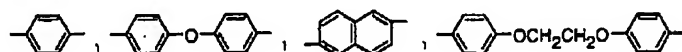
【化 1】

3

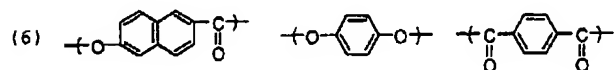
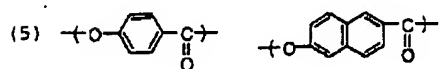
4



(ここでX, X'およびY, Y'はH, Cl, Br又はCH₃であり、Zは

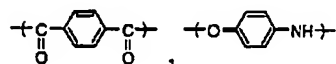
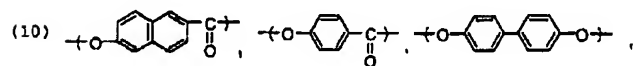
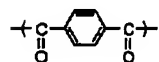
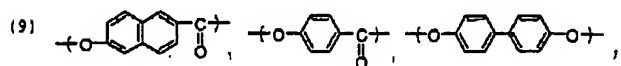
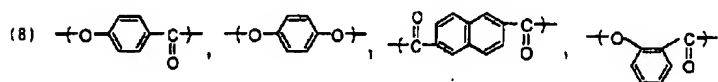
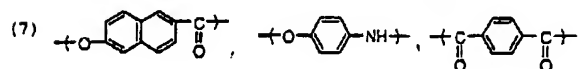


または $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ である。)



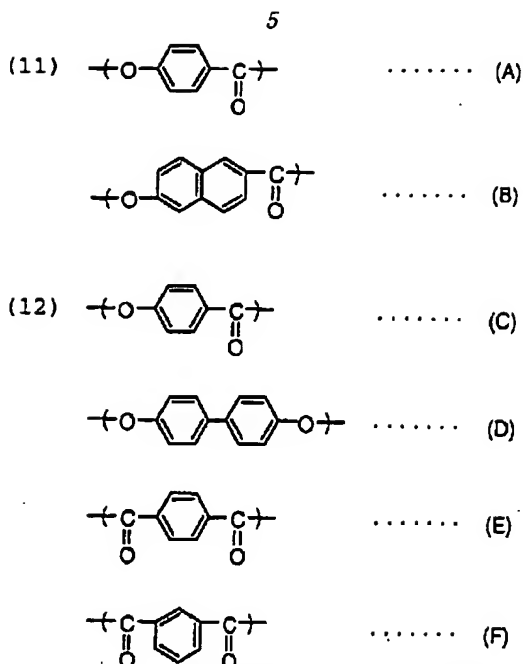
【0009】

【化2】



【0010】

【化3】



【0011】 溶融液晶性芳香族ポリエステル（MP）は、260～380℃、特に270～350℃が好ましい。ここでいう融点とは、示差走査熱量測定装置（DSC：例えばmettler社製、TA3000）で観察される主吸熱ピークのピーク温度である。特に好ましくは、パラヒドロキシ安息香酸（A）と2-ヒドロキシ6-ナフトエ酸（B）の構成単位からなる部分が80モル%以上である溶融液晶性芳香族ポリエステルであり、特にAとBの合計量に対するB成分が5～45モル%である芳香族ポリエステルが好ましい。なお、本発明にいう溶融液晶性（溶融異方性）とは、溶融相において光学異方性を示すものである。このような特性は、公知の方法、例えばホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で昇温加熱し、その透過光を観察することにより容易に認定することができる。なお、本発明で使用する溶融液晶性芳香族ポリエステルには、適宜、酸化チタン、カオリン、シリカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含んでも良い。

【0012】 本発明で用いるバルブ状物の直径は0.1μm以上5μm未満であることが必要である。0.1μm未満のものは紙力にほとんど寄与せず、また抄紙時の流出口が大きく効率的でなく、また直径0.1μm未満のバルブ状物のみを製造又は分離することは極めて困難である。逆に5μm以上のものは、バルブ状物の絡み合いが小さくなるため抄紙性が著しく低下し、紙力が低下するとともに地合の劣ったものとなる。バルブ状物の直径は、0.2～4μm、特に0.5～3μmとするのが抄紙性及び紙力の点で好ましい。バルブ状物の長さは、0.2～5mm、特に0.5～2mmとするのが好ましい。バルブ状物の長さが短すぎると、繊維の絡み合いが小さくなるため紙力が不十分となる場合が生じ、さらにバルブ状物が流出しやすくロスが大きくなる。逆に

6

長すぎると、抄紙時にバルブ状物が絡み合っ塊状物となって抄紙性が低下する場合があります、得られる紙の地合が不十分となる場合がある。バルブ状物のアスペクト比は、抄紙時の分散性及び紙力の点から500～1500、特に800～1200が好ましい。本発明でいうアスペクト比とはバルブ状物の繊維長Aを該バルブ状物の横断面面積と同じ面積を有する円の直径Bで除したものである。

【0013】 かかるバルブ状物5～100重量%含んだ紙料を用いて湿式抄紙することにより優れた紙を得ることができる。溶融液晶性芳香族ポリエステル又は他のポリマーからなる本発明で規定したバルブ状物以外の繊維状物が存在していてもよい。耐熱性、低吸湿性等の点からは、溶融液晶性ポリエステルのみから構成された紙とするのが好ましく、溶融液晶性芳香族ポリエステル以外の成分は10重量%以下、特に5重量%以下とするのが好ましい。該バルブ状物のみを抄紙した場合には耐熱性、低吸湿性、地合に優れた紙が得られるが、さらに高い紙力が要求される場合にはバルブ状物を構成するポリマーと同組成又は異なった組成のポリマーからなる短繊維を混抄することが好ましい。特に溶融液晶性ポリエステルからなる短繊維を混抄するのが好ましい。

【0014】 短繊維の直径は、直径5μm以上25μm未満、特に8μm以上20μm未満とするのが好ましい。短繊維の直径が大きすぎると抄紙性、地合ともに不十分となる場合がある。短繊維の長さは、2～30mm、特に3～8mmとするのが好ましい。短繊維の長さが短すぎると補強効果が小さく紙力がそれほど向上しない場合があり、長すぎると抄紙時に短繊維が絡み合っ塊状になり、抄紙性、紙力、地合等が不十分となる場合がある。短繊維のアスペクト比は130～500、特に250～300とするのが好ましい。かかる短繊維は、1～95重量%、特に30～70重量%配合するのが好ましい。

【0015】 本発明で使用するバルブ状物は枝分かれを有しないことに特徴を有しており、塊状物や粉末状物を実質的に含まないものである。かかるバルブ状物は、水への分散性に優れていることから抄紙性が高く、耐熱性、低吸湿性、紙力及び地合の優れた紙を供し得るものであるが、特に緻密で気密度が高い紙が得られることから、電気絶縁紙として好適なものが得られる。気密度は500sec/100cc以上、特に1000sec/100cc以上、さらに1800sec/100cc以上とするのが好ましい。気密度が高い程、地合に優れ、緻密な紙であるということができる。本発明でいう気密度とは、空気の通り難さを示す指標であり、JIS C 2111に準じてガレー式で測定したものをいう。また、絶縁破壊強さは10kV/mm以上、特に13kV/mm以上のものが好ましい。本発明にいう絶縁破壊強さとは、交流の高電圧を印加したときに試料が絶縁破壊

するときの電圧を単位厚み当りで示したものであり、JIS C2111に準じて1試験片で10点測定したその相加平均をいう。

【0016】かかるパルプ状物は、溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分とする海島繊維を混合紡糸し、海成分を除去することにより得られる。なお、溶融液晶性ポリエステルの場合、通常の溶融紡糸で直径5 μ m未満の極細繊維を製造することは極めて難しい。本発明にいう海島構造とは、繊維の横断面においてマトリックスとなる海成分中に数十から数十万の島（溶融液晶性ポリエステル）が存在している状態をいう。該海島繊維は、押出により成形され、かつ島成分が繊維軸方向にある程度連続しているものであればよく、海島繊維の直径や断面形状は特に限定されない。具体的には、繊維状、ストランド状、ペレット状、チップ状等のものが挙げられる。溶融液晶性ポリエステルは、繊維軸方向に配向しやすいため島成分が連続したものになりやすく、カットを行わなければ比較的長いパルプ成分が得られる。従って、海成分の除去を行う前にカットを行っても実質的に粉末状物は生じず、長さのほぼ一定したパルプ成分が得られる。粉末状物が混入している場合には、抄紙時に配管に詰まり大きな支障を来すのみでなく、得られる紙の強度は低いものとなる。

【0017】海島繊維の島数は数十～数十万個程度、特に数百～数万個程度が好ましい。かかる島数は、両ポリマーの混練割合、紡糸温度、射出剪断速度、ドラフト、溶融粘度などを調節することにより変えることができる。例えば、両成分の溶融粘度差を大きくすることにより、島数を減少させることができる。溶融液晶性芳香族ポリエステルは、ノズル通過時に著しい分子配向を生じるため、海島繊維を良好に紡糸するためにはドラフトを1.1～40倍にする必要がある。また、剪断速度を100～100,000 sec^{-1} とすることにより、島成分の直径を好適なものとすることができる。かかる海島繊維は、海成分と島成分をチップブレンドする、または両成分の溶融物をスタチックミキサー等で混合する方法などにより得ることができる。海成分と島成分の重量割合は、30:70～80:20、特に45:55～60:40とするのが好ましい。溶融液晶性ポリエステルの混合割合が高いほど経済的かつ効率的であるが、70重量%を越えると溶融液晶性芳香族ポリエステルが海成分となり本発明のパルプ状物は得られない。

【0018】溶融液晶性芳香族ポリエステルを芯成分とする芯鞘型複合繊維の鞘成分を除去する方法等によっても比較的細い繊維を製造することは可能であるが、かかる方法により直径10 μ m未満、特に5 μ m未満の極細繊維を製造することは困難である。従って、得られたパルプ状物を用いて工業的規模で抄紙することは実質的に不可能であり、また気密度が高く絶縁性に優れた紙は得られない。パルプ状物の具体的な製造方法としては、可

撓性の熱可塑性ポリマーを海成分、溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分とする海島繊維を、長さ5mm以下にカットする前又はカットした後に、熱可塑性ポリマーの良溶媒を用いて該熱可塑性ポリマーを溶解除去及び／又は分解除去する方法が挙げられる。

【0019】可撓性の熱可塑性ポリマーとしては、特に限定されるものではないが、好適な例としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ポリカーボネートおよびポリ塩化ビニル、ポリエステル等が挙げられる。特に、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン6-6を用いた場合には、溶融液晶性芳香族ポリエステルに対して良溶媒でかつ熱可塑性ポリマーに対して良溶媒の「溶媒」を選択しやすいので好ましい。最も好ましいのはポリスチレンであり、トルエンを溶媒に選択することにより海成分のポリスチレンを室温でかつ短時間に溶解除去することができる。また、ポリスチレンを用いた場合には、島成分の分布及び直径が均一になりやすいので好ましい。

【0020】溶融液晶性ポリエステルは耐薬品性に優れているため溶媒による劣化や浸食を受けにくく、用いることのできる溶媒の種類が多いのみでなく、強度等に優れたパルプ状物を得ることができる。熱可塑性ポリマーとしてポリエチレンを用いた場合には、溶媒としてシクロヘキサン、クロロホルムを用いて70℃以上で処理を行うことが好ましい。また、ポリプロピレンを用いる場合には、溶媒としてベンゼン、クロロホルム、トルエン等を用いて80℃以上で処理することが好ましい。またポリスチレンの場合には、トルエン、キシレン等を用いて室温で処理できるためより工程性等の点で特に好ましい。これらの溶媒は、単独で用いても良いが、混合溶媒にして用いても良い。本発明は溶媒により熱可塑性ポリマーの抽出を行うため、溶媒の回収、再利用が可能であり、経済的かつ効率的にパルプ状物を製造することができる。なお、溶媒処理により繊維を分割後、水洗乾燥処理を行うのが好ましい。

【0021】海島繊維の製造しやすさの点では、易アルカリ減量性ポリエステルを海成分、溶融液晶性芳香族ポリエステルを島成分とする海島繊維を、長さ5mm以下にカットする前又はカットした後に、易アルカリ減量性ポリエステルを溶解及び／又は分解除去する方法を採用するのが好ましい。該易アルカリ減量性ポリエステルとは、ジカルボン酸、ジオール、ヒドロキシカルボン酸等からなるポリエステルであり、アルカリ分解性及び／又はアルカリ溶解性を有するものであれば特に限定されるものではない。用いる溶融液晶性芳香族ポリエステルとのアルカリ分解速度比が好ましくは1000倍以上、より好ましくは3000倍以上の易アルカリ減量性ポリエステルを用いる。

【0022】この場合、アルカリ処理が短時間に行なえ

かつ溶融液晶性芳香族ポリエステル耐アルカリ性が優れているため、溶融液晶性ポリエステルがアルカリによる劣化や浸食を受けにくく、強度等に優れたパルプ状物が得られる。また、易アルカリ減量性ポリエステルをアルカリ溶液による処理でほぼ完全に除去できるので、次の熱処理工程等で融着等のトラブルが起こらない。なお、本発明でいうアルカリ溶解速度とは、試料を、98℃、20g/lの水酸化ナトリウム水溶液中に各測定サンプ*

$$K = (10 - R^{1/2}) \times \{r_0 / (10t)\}$$

式中、K=アルカリ溶解速度定数 (cm/秒)

R=アルカリ水溶液浸漬 t 秒後の不溶解成分の重量%

r_0 =アルカリ水溶液浸漬直後 (t=0) の時の繊維の半径 (cm)

t=アルカリ水溶液浸漬時間 (秒)

$$\text{ただし、} r_0 = (dr / \pi \cdot f \cdot \rho \cdot 9000)^{1/2}$$

dr=糸のデニール

ρ =糸の比重

f=糸のフィラメント数

*ルを浴比1:500の条件で浸漬し、攪拌しながらサンプルを溶解させて下記式によりアルカリ溶解速度定数Kにより表される。なお、サンプルとしては、同一条件で紡糸した直径1mmのストランドを用いるのが好ましい。

【0023】

【数1】

【0024】かかる易アルカリ減量性ポリエステルには、市販の酸化分解防止剤 (例えばチバ・ガイキー社製イルガノックス1010、アメリカンサイアミッド社製サイアノックス1790) を添加することにより耐熱性を向上させることも可能である。好適な易アルカリ減量性ポリ

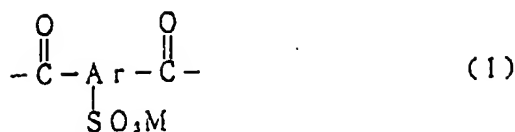
エステルの具体例としては、下記の構成単位I~IIIを含む共重合ポリエステルが挙げられる。

【0025】

【化4】

11

12

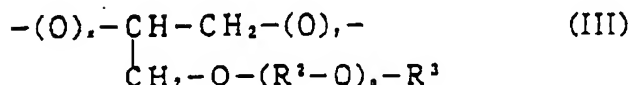


(式中、Arは3価の芳香族基、Mは金属原子を示す)

で表されるジカルボン酸単位を一部含有するジカルボン酸単位



(式中、 R^1 はアルキレン基、mは平均重合度10~100を示す。)



(式中、 R^2 はアルキレン基、 R^3 は炭素数1~18の炭化水素基を表し、nは平均重合度10~100、xおよびyはそれぞれ0または1を示す)

【0026】特に好ましくは、構成単位I~IIIを含むポリエステルであり、かつ構成単位Iをポリエステルを構成する全酸成分の0.5~10モル%、構成単位II及びIIIをそれぞれ1重量%以上含み、かつ構成単位II及びI 30 IIの合計含有率が全ポリエステルの2~50重量%である共重合ポリエステルを用いる。該ポリエステルのアルカリ分解速度は、芳香族ポリエステルに比して1000倍以上大きく、従って、アルカリ溶液による処理を短時間に行うことが可能である。より好ましくは、構成単位Iをポリエステルを構成する全酸成分の1~7モル%、構成単位II及びIIIの合計含有率が全ポリエステルの5~30重量%である共重合ポリエステルを用いる。

【0027】構成単位I~IIIの含有割合が少ないとアルカリ分解性が不十分となる場合が生じる。アルカリ分解性が不十分の場合には、易アルカリ減量性ポリエステルの除去に時間がかかるため、得られるパルプ状物の強度が損なわれる等の問題が生じる。逆に、該共重合成分の含有率が高くなれば、紡糸性が低下する場合が生じる。構成単位Iの含有割合が高いと粘度が大きくなりゲル化が生じやすくなり、逆に構成単位II及びIIIが増加すれば粘度が低下して断糸等が生じやすくなる。側鎖単位IIIを適度な割合で共重合させることにより、アルカリ分解性及び紡糸性を著しく向上させることが可能とな 50

る。ジカルボン酸単位I中の3価の芳香族基(Ar)としては、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられ、金属原子Mは、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属原子が好ましい。共重合ポリエステルには、ジカルボン酸成分Iを複数種有していてもよい。

【0028】共重合ポリエステルを構成する他のカルボン酸単位としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、さらに脂肪族ジカルボン酸、脂環族カルボン酸、トリカルボン酸等を挙げることができ、これらのカルボン酸単位を複数種用いてもよい。共重合ポリエステルを構成する全酸成分単位の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸単位、特にテレフタル酸単位であるのが好ましい。

【0029】また、ジオール単位II中の R^1 は、炭素数2~4のアルキレン基であるのが好ましく、エチレン基および/またはプロピレン基、特に、アルカリ溶解性の点からエチレン基が好ましい。また平均重合度mは10~100であることが必要であるが、20~80がさらに好ましい。mが10未満では、アルカリ溶解性が低く、100を越えるとアルカリ溶解性もそれほど向上せず、着色

の問題が生じやすくなる。ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレングリコール等から誘導された単位が好ましく、共重合ポリエステルにこれらジオール単位IIが複数含まれていてもよい。また、共重合ポリエステルには他のジオール単位を更に有しているのが好ましく、脂肪族ジオール、脂環族ジオール等が挙げられる。これらジオール単位を複数含んでいてもよい。繊維形成性の点から炭素数2~6の直鎖状アルキレングリコールから誘導された単位が好ましい。

【0030】側鎖単位III中のR²は炭素数2~4のアルキレン基であるのが好ましく、エチレン基および/またはプロピレン基、特にエチレン基が好ましい。R³としては炭素数1~15の直鎖または分岐状アルキル基、炭素数3~18のシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基を挙げることができる。重合度nは10~100の範囲であるが、20~80であるのがより好ましい。nが10よりも小さいとアルカリ溶解性が低下し、一方100を超えてもアルカリ溶解性はそれほど向上せず、着色の原因となる。

【0031】具体的には、ポリオキシエチレングリコール-アルキル-グリシジルエーテル、ポリオキシエチレングリコール-アルキル-2,3-ジヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシエチレングリコール-フェニル-グリシジルエーテル、ポリオキシエチレングリコール-フェニル-2,3-ジヒドロキシプロピルエーテル、ポリオキシエチレングリコール-シクロヘキシル-グリシジルエーテル、ポリオキシエチレングリコール-シクロヘキシル-2,3-ジヒドロキシプロピルエーテル等が挙げられ、共重合ポリエステル(Aポリマー)中にこれら単位が複数含まれていてもよい。

【0032】本発明の島成分は耐アルカリ性に優れた熔融液晶性芳香族ポリエステルであるため、アルカリ処理により実質的に直径が変化することなく、所望の直径を有するパルプ状物を得ることができる。易アルカリ減量性ポリエステル(海成分)の溶解および/または分解除去は、浸漬法、ディップニップ法、ローラーパット法等のどの方法で行ってもよい。用いるアルカリ性溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、リン酸三ナトリウム等の強アルカリ溶液が好ましく、アルカリ溶解性と繊維の浸食性の点から、2~60g/l、さらに好ましくは、3~20g/l程度の処理液中でアルカリ処理を行う。炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等の弱アルカリ性物質を使用する場合は、処理液中のアルカリ物質濃度5~200g/l、好ましくは5~60g/lである。これらを強アルカリ物質及び弱アルカリ物質を併用することも可能であり、処理液中に分解促進剤などを含んでいてもよい。また、アルカリ界面活性剤を添加することにより、繊維のアルカリ浸透等が促進されて好ましい。

【0033】アルカリ処理温度は、70~100℃が好ましい。温度が70℃未満ではアルカリ処理に要する時間が長くなるようになり、また100℃を超えると熔融液晶性芳香族ポリエステル(Bポリマー)が浸食・劣化を受けやすくなるばかりでなく、オートクレープ等の設備が必要となる。アルカリ処理により繊維を分割後、中和、水洗乾燥処理を行うのが好ましい。アルカリの微量の残留が問題となる場合には、熱可塑性ポリマーを海成分とする海島繊維を溶媒で処理する前述の方法を採用するのが好ましい。また、熔融液晶性ポリエステルは、耐薬品性、耐アルカリ性に優れているため、海成分除去処理前の直径と処理後の直径を実質的に同一とみなすことができ、任意の直径を有するパルプ状物を得ることができる。

【0034】本発明のパルプ状物は、長さ5mm以下、好ましくは3mm以下、さらに好ましくは1~2mmにカットして得られる。カットは海成分除去処理前又は処理後のいずれで行ってもよいが、直径の太い方がカットしやすいので海成分除去前にカットするのが好ましい。カット方法としては、カッター、ベレッタイザー、粉碎機等いずれの方法で行ってもよい。得られたパルプ状物に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、ポリエーテルエステル、C8スルホサクシネート、ポリオキシエチレン(POE)・ノニルフェノールエーテル・サルフェート・アミン、POE・ノニルフェノールエーテル・サルフェート・ナトリウム、POE・ノニルフェノール、POE・オレイルエーテル、フッ素系の活性剤、変性シリコン等を使用することができる。分散剤はこれらに限定されるものではなく、複数種類用いてもよい。また、パルプ状物の分散性を高めるために、ドライ、ウエットあるいは分散剤を添加したウエットの状態で、パルパー、リファイナー、ピーター等にかけてパルプ状物間の絡まりを低下させることも可能である。添加量は10重量%以下、特に5重量%以下とするのが好ましい。

【0035】本発明においては、海島繊維の海成分を除去して得られる直径0.1μm以上5μm未満の熔融液晶性芳香族ポリエステルパルプ状物を抄紙することに特徴があり、海島繊維を用いて抄紙した後に海成分を除去した場合には、本発明の目的を達成することはできない。すなわち、海島繊維は繊維径が大きいために抄紙性が極めて悪く、さらに得られる紙も気密度が低く地合の劣ったものとなる。紙の坪量(g/m²)は、用途により適宜設定すればよく、坪量20~200g/m²程度のものを広く使用することができる。

【0036】本発明のパルプ状物を用いることにより、裂断長が4km以上、特に4.5km以上という高強度を有する紙を得ることができるが、さらに高紙力が要求される場合には、パルプ状物、短繊維、紙等に熱処理を施すことが好ましい。この場合、裂断長6km以上、特に7km以

上の紙を得ることができる。パルプ状物の熱処理は、海成分除去前または除去後のいずれで行ってもよいが、繊維間の膠着を抑制するためには海成分除去後に熱処理を施すのが好ましい。また、得られた紙にカレンダーロールで軽く熱加工した後に、さらに熱加工して紙の強度および融点を高くすることも可能である。

【0037】その際の熱の供給は、加熱板、赤外線ヒーター等により熱輻射を利用する方法、熱ローラー、熱プレート等に接触させて行う方法、高周波等を利用した内部加熱方法等がある。加熱媒体として用いる気体は、窒素等の不活性ガスあるいは窒素と酸素、炭酸ガスなどの混合気体および空気などが用いられる。熱処理雰囲気は露点が-10℃以下、好ましくは-40℃以下の気体中が良い。好ましい熱処理条件は熔融液晶性ポリエステルの融点MPに対して、MP-60℃~MP+20℃の温度範囲で、MP-40℃から順次昇温していく温度パターンである。熱処理は、目的により緊張下あるいは無緊張下のどちらで行っても良い。また、形状は、カセ状、チーズ状、トウ状（金網に乗せて処理する）、ペレット状、ストランド状、シート状、パルプ状、ステーブル状等で行われる。

【0038】なお、本発明にいう融点とは、示差走査熱量計で試料を昇温した場合に、最大吸熱ピークの現れる温度をいう。本発明の紙は、目的によりそのまま用いることも可能であるが、熱カレンダー処理又は熱プレス等により、紙の表面の艶だしを行っても良い。特に熱処理されていないパルプから得られた紙をカレンダー処理すると、良好な艶が得られると共に強度を向上させることもできる。カレンダー温度は200~300℃程度、特に210~270℃程度とするのが好ましい。カレンダー温度を高めると裂断長、絶縁破壊強さ等を向上させることができるが、工程性の点からはカレンダー温度を低くするのが好ましい。カレンダー処理における線圧は50~200kg/cm程度が好ましい。また、カレンダーロールとしては、弾性ロール（ペーパーロール、コットンロール、ゴムロール等）やスチールロールを用いることができる。

【0039】パルプ状物のみを用いて抄紙することも可能であるが、用途によりさらに高い紙力が要求される場合には、短繊維を混抄するのが好ましい。混抄する短繊維は、熔融液晶性芳香族ポリエステル繊維であるのが好ましく、通常の熔融紡糸等により得られるものを使用すればよい。芯鞘型複合繊維等を製造した後、他方成分を除去することにより得られた繊維も使用することができる。かかる繊維をカットした短繊維を混抄することにより補強効果を得ることができ、特に熱処理を施した熔融液晶性芳香族ポリエステルからなる短繊維を混抄することにより優れた補強効果を得ることができる。熱処理は、パルプ状物と同様の方法で行うことができる。

【0040】本発明により得られる紙は、高強度高弾性

率、低吸湿性、耐熱性、耐薬品性等の性能を十分に発揮しているため、様々な分野で用いることができる。例えば産業資材用途等で広く用いられ、特にブレーキライニング、クラッチフェーシング、軸受け等の摩耗材、パッキング材、ガスケット材、フィルター、研磨材、絶縁紙、耐熱紙、スピーカーコーン、ワイピングクロス、ハニカム、マスキングテープ、樹脂強化剤等に好適である。

【0041】特に本発明の紙は、高強度、耐熱性、低吸湿性に優れているのみでなく、実質的に枝分かれを有しないパルプ状物を使用しているため緻密で気密度が高く、絶縁紙として優れた性能を示すことができる。具体的には、冷媒圧縮機用、プリント配線基板用等が好適な例として挙げられる。本来熔融液晶性芳香族ポリエステルは、耐熱性、耐薬品性、低吸水性に優れたものであるため、短繊維等を叩解して得たパルプを用いた紙においても優れた性能を有しているが、塊状物が必然的に含まれるため地合が悪く比較的大きな空隙が存在する部分等が形成され、その結果、気密度が低く絶縁性の点で不十分となる場合がある。

【0042】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。

【実施例】

【対数粘度の測定】試料をベンタフルオロフェノールに0.1重量%溶解し（60~80℃）、60℃の恒温槽中で、ウベロデ型粘度計で相対粘度（ η_{rel} ）を測定し、次式によって計算した。

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel}) / c$$

ここで、cはポリマー濃度（g/dl）である。

【固有粘度の測定】フェノールとテトラクロロエタンの等量混合溶媒を用い、30℃の恒温槽中で測定した。

【0043】【融点の測定】DSC（例えばMettler社製TA3000）装置にサンプルを5~15mgとり、アルミ製パンへ封入した後、窒素を20cc/min流し、昇温速度20℃/minで測定したとき、吸熱ピーク温度の頂点を表す温度を融点（MP）として測定する。1st-runで明確な吸熱ピークが現れない場合は、50℃/minの昇温速度で、予想される吸熱ピーク温度より50℃以上高い温度で3分程度加熱し完全に熔融した後、80℃/minで50℃まで冷却し、しかるのち20℃/minの昇温速度で測定した値を用いる。

【0044】【パルプ状物の直径・長さ】パルプ状物の電子顕微鏡写真上に直線をひき、その直線上のパルプ状物の長さに対して直角方向での幅（直径）を20点以上測定して平均を求め、さらに他の任意の4か所についても電子顕微鏡写真を撮影して同様の方法で直径の平均値を求め、得られた平均値の相加平均を直径とした。またパルプ状物の電子顕微鏡写真を撮影して任意のパルプ状物10点の長さを測定して平均を求め、さらに、他の任意の4か所についても電子顕微鏡写真を撮影して同様の

方法で長さの平均値を求め、得られた平均値の相加平均を長さとした。紙状物とした後のパルプ状物及び短繊維の直径・長さも同様の方法で求めることができる。

【0045】[坪量 g/m^2] 得られた紙を10cm角に切り取り、その重量を電子天秤(メトラAE160)にて測定して下記式により求めた。

坪量(g/m^2) = $W/0.01$

[裂断長 km] JIS P8113に準じて、幅15mm、長さ250mmの試験片を用いて測定し、タテ方向及びヨコ方向の裂断長の相加平均で示した。

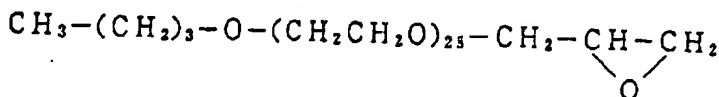
[吸水率 %] 得られた紙を10cm角に切り取り、真空状態にて乾燥(120℃×6時間)した後、20℃×95%RHに調湿されたデシケーター内に1週間放置した。調湿前後の重量変化を電子天秤で測定し、下記式から吸湿率を求めた。W0は乾燥後の紙の重量であり、Wは調湿後の重量である。

吸水率(%) = $(W-W0)/W0 \times 100$

【0046】[絶縁破壊の強さ kV/mm] JIS C2111に準じて、1試験片中の10点の絶縁破壊強さを測定し、その平均値を求めた。

[気密度 sec/100cc] JIS C2111に準じてガレー式で3つの試験片の気密度を測定し、その気密度の相加平均で示した(最大値1800sec/100cc)。

[抄紙性] 紙料を標準角型抄紙機(熊谷理機工業株式会社製)で抄紙した際に、水分散性が高く湿潤時(抄紙時)の紙力に優れており、容易に抄紙できるものを○、*



【0049】上記の易アルカリ減量性ポリエステル(Aポリマー)と溶融液晶性ポリエステル(Bポリマー)を50:50の重量比で押し出し機より溶融混練し、ギヤポンプから紡糸ヘッドに導き、ヘッド温度320℃、巻取速度300m/min、ドラフト11の条件で紡糸し、1500d/100f、島数約500個の海島繊維を得た。これをカッターを用いて繊維長約1.5mmに切断した後、沸騰している40g/lの水酸化ナトリウム溶液に10分間浸漬した。次にこれをガーゼ上に移し取り酢酸で中和した後、30分間水で洗浄した。得られたパルプ状物を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、パルプ状物は実質的に枝分かれを有しておらず、平均直径は約1μm(0.2~5μm)、パルプ長は1.5mm前後であり、粉末状物や繊維径の極めて大きなものは実質的に存在していなかった(図1参照)。

【0050】短繊維としては、上記Aポリマーと同様の溶融液晶性芳香族ポリエステルを用いて、ヘッド温度320℃、巻取速度1000m/min及びドラフト22の条件で溶融紡糸して得られた300d/100f(平

*紙料の水分散性および湿潤時(抄紙時)の紙力がやや低いが、比較的容易に抄紙できるものを△、紙料の水分散性が低くて塊状物が生じたり、湿潤時(抄紙時)の紙力が低くて容易に破ける等の問題が生じて容易に抄紙できないものを×として評価した。

【0047】[実施例1~3] 溶融液晶性ポリエステルは、パラヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシ6-ナフトエ酸が73/27モル%比、融点(MP)280℃、対数粘度5.7dl/gのものをを用いた。易アルカリ減量性ポリエステルは、共重合ポリエステルを構成する全酸成分の2.5モル%の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル(I')、分子量2000のポリエチレングリコール(II')及び化5で表されるポリオキシエチレングリシジルエーテル(III')から得られる構成単位I~IIIが全共重合ポリエステルのそれぞれ10重量%を占め、残りがテレフタル酸、エチレングリコールである共重合ポリエステル(固有粘度0.58dl/g)を用いた。両ポリマーのアルカリ溶解速度比は5800であった。なお該共重合ポリエステルは、該ポリエチレングリコールとポリオキシエチレングリシジルエーテルの合計量に対して5重量%の酸化分解防止剤(アメリカンサイアミッド社製サイアノックス1790)を含むものである。なお、後述する実施例2~16、比較例1~4においても同様の共重合成分、酸化分解防止剤を用いた。

【0048】

[化5]

均繊維径17μm)のヤーンを5mmにギロチンカッターで切断したものをを用いた。アルカリ減量処理して得られたパルプ状物80重量%と短繊維20重量%とを水中に投じ、攪拌分散させた後、この分散物を80メッシュのステンレス製金網をとおして抄紙し、様々な坪量を有するシート状物を得た。次いでこのシートを表面温度120℃、2km/cm²のドラム型乾燥機で処理して脱水乾燥させた。得られた紙を上がゴムロール、下がスチールロールの条件下でロール温度240℃、線圧70kg/cmのカレンダー処理を行った。得られた紙の性能を第1表に示す。

【0051】[実施例4~実施例6] パルプ状物と短繊維の配合率を変更した以外は、実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

[実施例7、実施例8] カレンダーロールの温度を変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[実施例9] 実施例1で得られた短繊維を、不活性雰囲気(除湿窒素)中において250℃で4時間、280℃

で10時間熱処理した短繊維を用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0052】【実施例10、実施例11】海島繊維を長さ0.1mm及び6mmにカットし、用いるバルブ状物の長さを0.1mm前後（実施例10）、6mm前後（実施例11）とした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【実施例12、実施例13】短繊維のカット長を1mm（実施例12）、3.5mm（実施例13）に変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【実施例14】上記Aポリマーと同様の熔融液晶性ポリエステルを用いて、ヘッド温度320℃、捲取速度350m/min、ドラフト8の条件で熔融紡糸して得られた900d/100f（平均繊維径30μm）のヤーンを繊維長5mmにカットしたものを短繊維として使用した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0053】【実施例15】Bポリマーとして、下記化3で示された構成単位C～Fのモル比がC:D:E:F=60:20:15:5であるポリマー（融点305℃、対数粘度6.1dl/g）を用い、ヘッド温度330℃、捲取速度550m/min、ドラフト18とした以外は実施例1と同様に行い、平均直径0.7μm（0.1～4μm）、繊維長1.5mm前後のバルブ状物を得た。かかるバルブ状物を用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0054】【実施例16】実施例1で使用した熔融液晶性ポリエステルと易アルカリ減量性ポリエステルを押し出し機で熔融混練したものをノズル径1mmの口金より引き取り、ベレッタイザーを用いてベレット化した。得られたベレットは平均直径0.8mm、平均長さ2mmのものであった。このベレットを沸騰している40g/lの水酸化ナトリウム溶液に20分間浸漬後、実施例1と同様に中和、洗浄してバルブ状物を得た。バルブ状物をSEM観察したところ、粉末状物や塊状物は実質的に存在しておらず、さらにバルブ状物は実質的に枝分かれを有していなかった。平均直径は1.5μm（0.5～4μm）でありバルブの長さは2mm前後であった。かかるバルブ状物を用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0055】【実施例17】海成分として、熔融液晶性を示さない熱可塑性ポリマー（ポリスチレン：旭化成株式会社製「シュタイロン679」）を用いた以外は実施例1と同様に、1500d/100f、島数約300個の海島繊維を製造した。得られた海島繊維をカッターを用いて繊維長約1.5mmにカットした後、室温でトルエン中に1時間浸漬した。トルエンは、熔融液晶性ポリエステルに対して貧溶媒であり、ポリスチレンに対して良溶媒である。次にこれをガーゼ上に移し取った後に30分間水で洗浄し、平均直径約1μm（0.2～5μm）

m）、カット長1.5mm前後のバルブ状物を得た。かかるバルブ状物には、粉末状物や塊状物は実質的に含まれていなかった。該バルブ状物を用いて実施例1と同様に行った結果を表1に示す。

【0056】【比較例1】実施例1で用いた溶液液晶性ポリエステル短繊維（3d）をリファイナーを用いて叩解し、強い剪断力を加えることによりフィブリル化してバルブ状物を得た。かかるバルブ状物を走査型電子顕微鏡で観察すると、部分的には直径1μm程度のバルブ状物もあるが、直径及び断面形状が不均一であり塊状物や粉末状物が混在していた（図2参照）。このバルブ状物を用いた以外は、実施例1と同様に抄紙を行ったが、塊状物が混在するため抄紙性に劣り、得られた紙も地合が悪く、空隙が多数存在するため絶縁性も低いものであった。結果を表1に示す。

【0057】【比較例2】長さ5mmにカットした後、アルカリ減量処理を施していない海島繊維を用いて実施例1と同様に抄紙した。抄紙後にアルカリ減量処理を施して熱加工を行ったが、得られた紙は地合が悪く、さらにシート中に多数の空隙が生じるためか強度及び絶縁性も低いものであった。得られた紙の性能を表1に示す。

【0058】【比較例3】AポリマーとBポリマーとを2台の押し出し機が結合された多芯複合紡糸機の一方向の押し出し機へAポリマーを供給して熔融混合し、ギヤポンプ（I）で計量して多芯複合紡糸繊維構造の鞘側に導いた。また、Bポリマーを他方の押し出し機へ供給、熔融押し出し後、ギヤポンプ（II）で計量して多芯複合紡糸繊維構造の芯側に導いた。ギヤポンプ（I）及びギヤポンプ（II）のポリマー計量比は1:1とし、芯複合紡糸機構は芯数5からなるものを100組組み込んだものを用いた。かかるポリマー流を紡糸ヘッド温度300℃、捲取速度1200m/min、ドラフト24の条件で複合紡糸した。得られた繊維を1.5mmにカットした後、実施例1と同様にアルカリ減量処理をして得られた繊維（平均直径12μm）をバルブ成分として用いた以外は実施例1と同様に行った。バルブ径が太いために抄紙性が低く、かろうじて得られた紙もバルブ同志の絡み合いが十分得られていないため、強度、地合ともに悪いものであった。結果を表1に示す。

【0059】【比較例4】バルブ状物の配合率を3%にした以外は、実施例1と同様に行った。バルブ量が少量であるために繊維状物同志の絡み合いが低く、抄紙性は低いものであった。得られた紙の地合も劣悪なものであった。結果を表1に示す。

【比較例5】市販のメタ系アラミド紙（デュポン社製：アラミド繊維を叩解して得られたバルブ使用）を用いて同様に性能を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	パルプ状 物割合%	坪量	ロール 温度	裂断長	吸水率	絶縁破 壊強さ	気密度	抄紙性
実施例1	80	50	240	5.5	0.1	15.9	1800	○
実施例2	80	35	240	5.1	0.1	14.3	1800	○
実施例3	80	80	240	5.7	0.1	15.0	1800	○
実施例4	20	50	240	4.9	0.1	12.1	1200	○
実施例5	60	50	240	6.1	0.1	13.6	1600	○
実施例6	100	50	240	4.6	0.1	15.2	1800	○
実施例7	80	50	220	4.4	0.1	11.4	1000	○
実施例8	80	50	260	7.1	0.1	17.2	1800	○
実施例9	80	50	240	8.2	0.1	15.2	1800	○
実施例10	80	50	240	4.2	0.1	14.4	1800	△
実施例11	80	50	240	4.1	0.1	10.9	600	△
実施例12	80	50	240	4.7	0.1	14.8	1800	△
実施例13	80	50	240	5.0	0.1	12.5	1100	△
実施例14	80	50	240	4.6	0.1	11.9	900	△
実施例15	80	50	240	6.9	0.1	13.6	1800	○
実施例16	80	50	240	5.5	0.1	15.5	1800	○
実施例17	80	50	240	5.6	0.1	14.8	1800	○
比較例1	80	50	240	5.5	0.1	9.1	280	×
比較例2	80	50	240	2.6	0.1	7.2	210	×
比較例3	80	50	240	2.8	0.1	4.3	120	×
比較例4	3	50	240	1.2	0.1	3.7	100	×
比較例5	アラミド 紙(市販 品)	50	—	7.4	4.8	16.2	1800	

【0061】短繊維を叩解して得られたパルプを用いたものは、抄造性が低いのみでなく、裂断長も低く地合も粗悪なものであった。

【実施例18、比較例6】実施例1及び比較例5で使用した紙(10cm×10cm)を真空で80℃、24時間乾燥し、そのまま真空下で23℃まで冷却したものを対照試料(重量W0)とした。さらに、対照試料を23℃の水に24時間浸漬し、表面の水を濾紙で拭き取った後に2分間放置したものを浸漬試料(重量W1)とした。得られた対照試料と浸漬試料の表面抵抗率、寸法変化、含水率を以下の方法で測定した。結果を表2に示

す。

表面抵抗率：JIS C2151に準じて電圧を加えた1分後の表面抵抗率を測定した。

寸法変化率：浸漬試料のタテ方向及びヨコ方向の長さの平均をL1、対照試料のタテ方向及びヨコ方向の長さの平均をL0とすると、 $(|L1-L0|)/L0 \times 100$ により求めた。

含水率： $(W1-W0)/W0 \times 100$ により求めた。

40 【0062】

【表2】

	含水率 %	寸法変化率 %	表面抵抗率 (Ω/\square)	
			対照試料	浸漬試料
実施例 18	0.1	0.1	7×10^{15}	5×10^{14}
比較例 6	31.5	0.8	5×10^{15}	8×10^{12}

【0063】アラミド紙は、本発明の紙と比較して特に浸漬試料の含水率が高く、表面抵抗が低いために電気絶縁性の低いものであった。さらに、アラミド紙は寸法変化も大きく、寸法安定性が厳密に要求される用途には不適当なものであった。

【0064】

【発明の効果】本発明により、高紙力、低吸湿性等を有するとともに、緻密で電気絶縁性に優れた溶融液晶性ポリ

エステルからなる紙及びその効率的な製造方法を提供することができる。

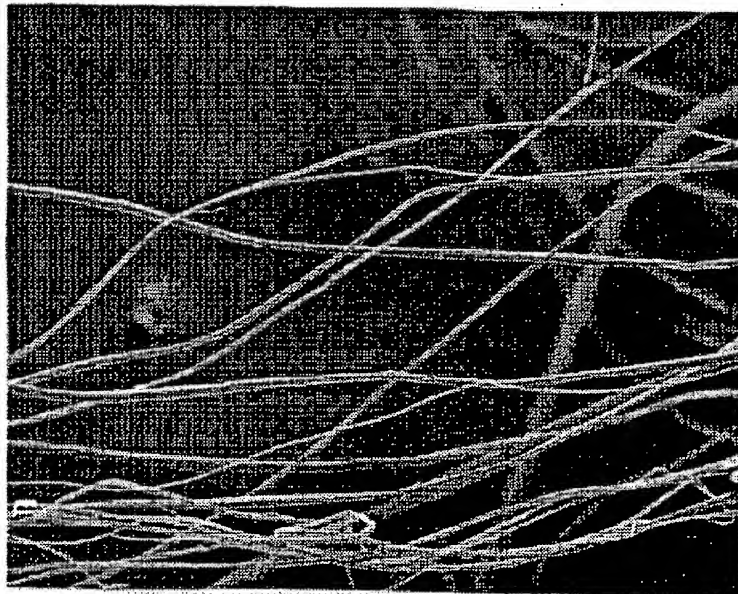
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる実質的に枝分かれを有しないバルブ状物の走査電子顕微鏡写真。

【図2】成形物を叩解して得られるバルブ状物の走査電子顕微鏡写真。

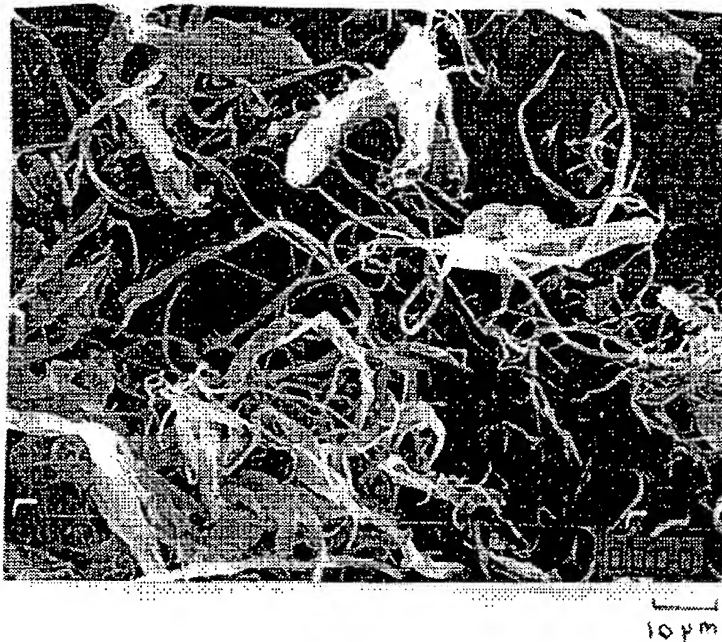
【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

D 0 6 M 11/38

// D 0 1 F 6/62

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 2 B

3 0 6 U

3 0 8